

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 35 05 342.9  
22 Anmeldetag: 15. 2. 85  
43 Offenlegungstag: 21. 8. 86

Benördeneigentum

DE 3505342 A1

71 Anmelder:

WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten  
GmbH, 8120 Weilheim, DE

74 Vertreter:

Zipse, E., Dipl.-Phys., 7570 Baden-Baden; Habersack,  
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Keller, Reinhard, 8121 Wielenbach, DE

56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-PS 29 37 227  
DE-OS 29 37 227  
DE-OS 28 45 805

54 Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten, insbesondere pH-Elektroden

Das Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten, insbesondere pH-Elektroden, bei dem nacheinander in wenigstens zwei unterschiedlichen Eichlösungen von der potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungswerte erfaßt werden und aus diesen Spannungswerten unter Verwendung abgespeicherter Pufferwerte üblicher Eichlösungen die Kenngrößen der Elektrode selbsttätig berechnet werden. Zunächst werden dazu nacheinander in zwei Eichlösungen von der potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungen und über einen angeschlossenen Temperaturfühler die Temperaturen der Eichlösung erfaßt. Aus den gemessenen Spannungs- und Temperaturwerten sowie aus fest abgespeicherten Pufferwerten werden nun unmittelbar mit allen möglichen Kombinationen Kenngrößen wie Steilheit und Asymmetriepotential der Elektrode solange berechnet, bis die Kenngrößen innerhalb meßtechnisch sinnvoller Grenzen liegen.

DE 3505342 A1

WTW-Wissenschaftlich-Technische-  
Werkstätten GmbH  
8120 WeilheimWT 32  
15. Febr. 1985P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten, insbesondere pH-Elektroden, bei dem nacheinander in wenigstens zwei unterschiedlichen Eichlösungen von der potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungswerte 5 erfaßt werden und aus diesen Spannungswerten unter Verwendung abgespeicherter Pufferwerte üblicher Eichlösungen die Elektroden-Kennlinie selbsttätig berechnet wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Meß- und Speicherwerten ( $U_1, \mathcal{J}_1; U_2, \mathcal{J}_2; pH_1 \dots pH_n; f_1 \dots f_n$ ) Kenngrößen 10 wie Steilheit (S) und Asymmetriepotential ( $U_{ASY}$ ) der Elektrode unmittelbar ermittelt, die ermittelten Kenngrößen bewertet und aufgrund des Ergebnisses die jeweils ermittelten Kenngrößen freigegeben oder gesperrt werden.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ermittelten Kenngrößen ( $S, U_{ASY}$ ) mit vorgegebenen Grenzwerten verglichen werden.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kenngrößen ( $S, U_{ASY}$ ) der Geräte-Kennlinie durch aufeinanderfolgendes Berechnen-Vergleichen auf der Grundlage möglicher Kombinationen ermittelt werden.

15.10.85

- 2 -

3505342

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß ebenfalls die Temperaturwerte  
( $\vartheta_1, \vartheta_2$ ) der Eichlösungen erfaßt und bei der Ermittlung  
der Kenngrößen (S,  $U_{ASY}$ ) berücksichtigt werden.

VERFAHREN ZUM AUTOMATISCHEN EICHEN  
EINES ELEKTRISCHEN MESSGERÄTES MIT  
POTENTIOMETRISCHEN MESSKETTEN, IN-  
BESONDERE pH-ELEKTRODEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum automati-  
schen Eichen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.  
pH-Elektroden-Kennlinien werden mit hinreichender  
Genauigkeit als Gerade im Spannungs-/pH-Wert-Feld darge-  
stellt. Die Kennlinien sind, siehe Fig. 1, definiert  
5 durch ihren Nullpunkt  $P_{ASY}(7, U_{ASY})$  und ihre Steilheit  $S$ .

$S$  ist eine Funktion der Temperatur, der Asymme-  
triepunkt  $P_{ASY}$  kann in guter Näherung als temperaturinva-  
riant angesehen werden.

10 Ist somit die Kennlinie einer Elektrode, gegeben durch ihre  
Kenngrößen  $U_{ASY}$  und  $S$ , bei Meßguttemperatur bekannt, so ist aus einer  
Geradengleichung und einem gemessenen Elektrodenpotential  $U_x$  der dazuge-  
hörige pH-Wert  $pH_x$  zu berechnen. Aufgabe der Eichung  
ist also, die Kennlinie einer Elektrode in Form der  
15 beiden Kenngrößen  $U_{ASY}$  und  $S$  zu ermitteln.

Dies erfolgt herkömmlicherweise dadurch, daß  
Spannungswerte  $U_1$  und  $U_2$  nacheinander in zwei verschie-  
denen Eichlösungen (Pufferlösungen) erfaßt werden, wobei  
den Eichlösungen definierte pH-Werte zugeordnet sind.

20 Die Zuordnung geschieht entweder durch den Be-  
nutzer, indem die pH-Werte dem Meßgerät eingegeben werden  
(Verfahren 1), oder das Meßgerät identifiziert die Eich-  
lösung aufgrund des abgegebenen Elektrodensignals selbst-  
tätig und ordnet der Eichlösung einen dem Elektrodensig-  
25 nal entsprechenden abgespeicherten pH-Wert zu (Verfahren  
2).

Bei beiden Verfahren sind somit zwei Geradenpunkte  
 $P_1(pH_1, U_1)$ ;  $P_2(pH_2, U_2)$  festgelegt, woraus die Kenngrößen

der Elektrodenkennlinie berechnet werden können.

Bei Verfahren 1 ist jedoch darauf zu achten, daß Eichlösungen nicht verwechselt werden bzw. keine Fehler bei der Eingabe von pH-Werten begangen werden.

5           Verfahren 2 versucht Verwechslungen der Eichlösungen und andere Fehler seitens des Benutzers auszuschließen, indem das Gerät feststellt, welcher pH-Wert vorliegt. Dazu sind, wie aus DE-PS 29 37 227 bekannt, im Gerät für bestimmte Eichlösungen der jeweilige pH-  
10 Wert, sowie der dazugehörige zulässige Bereich des Elektrodensignals gespeichert. Liegt ein Elektrodensignal im Bereich x, so wird ihm der pH-Wert  $pH_x$  zugeordnet.

Diese Zuordnung muß eindeutig sein, d.h. die Puffererkennungsbereiche dürfen sich nicht überschneiden,  
15 sondern höchstens ohne Lücke aneinandergrenzen.

Um diese Forderung zu erfüllen, muß allerdings der Bereich der an sich zulässigen Elektrodenkenngrößen begrenzt werden, aus denen die Puffer-Erkennungsbereiche abgeleitet sind.

20           Für eine gute und einsatzfähige pH-Elektrode kann man -den Alterungsprozeß eingeschlossen- folgende Grenzwerte für Asymmetriepotential und Steilheit zulassen

$$-55 \text{ mV} \leq U_{\text{ASY}} \leq + 55 \text{ mV}$$

$$50 \text{ mV} \leq |S| \leq 60 \text{ mV}$$

25           Die Forderung nach Nichtüberschneidung der Puffererkennungsbereiche läßt jedoch, siehe Fig. 2, z.B. bei Verwendung der Puffer 1,68; 4,01; 6,87 nur noch eine Elektrodensteilheit  $|S| > 54,5 \text{ mV/pH}$  zu. Eine Elektrode mit  $|S| < 54,5 \text{ mV/pH}$  und  $U_{\text{ASY}} = -45 \text{ mV}$  gibt in der Eichlösung mit pH 1,68 ein Signal ab, welches im Erkennungsbe-  
30 reich für pH 4,01 liegt.

Obwohl also die Elektrode mit ihren Kenngrößen in einem meßtechnisch noch brauchbaren Bereich liegt, erfolgt eine Fehleichung, weil eine Eichlösung falsch  
35 identifiziert wurde.

Da der Bereich, in dem dieses Eichverfahren fehlerfrei funktioniert, kleiner ist als der in der Praxis auftretende und zugelassene Bereich der Elektrodenkenngrößen, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Falscheichung gegeben.

5 Eine Falscheichung kann nur dann ausgeschlossen werden, wenn zusätzlich eine visuelle Kontrolle seitens des Benutzers erfolgt, ob das Gerät den richtigen Puffer identifiziert hat. Damit ist eine Vollautomatik nicht  
10 mehr gegeben.

Selbstverständlich sind jeder automatischen Methode Grenzen gesetzt, außerhalb welcher die Methode versagt. Ein zuverlässiges Verfahren sollte diese Grenzen jedoch möglichst weit stecken. Auf jeden Fall muß der  
15 Bereich, in dem das Verfahren fehlerfrei arbeitet, gleich oder größer sein als der Bereich der an sich zulässigen und in der Praxis auftretenden Kenngrößen für eine brauchbare Elektrode.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum  
20 automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten zu schaffen, das in einem solchen Bereich der an sich zulässigen und in der Praxis auftretenden Kenngrößen für eine brauchbare Elektrode zuverlässig arbeitet.

25 Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, wie es durch den Anspruch 1 gekennzeichnet ist. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Die Arbeitsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens  
30 besteht darin, daß unmittelbar die Elektrodenkenngrößen ermittelt und die ermittelten Daten bewertet werden, und aufgrund des Ergebnisses eine Messung freigegeben oder gesperrt wird.



Bei Anwendung des Verfahrens auf pH-Elektroden  
erfaßt das Meßgerät dazu nacheinander in zwei Eichlösungen von der pH-Elektrode abgegebene Spannungen und vorteilhaft über einen angeschlossenen Temperaturfühler  
5 die Temperaturen der Eichlösungen.

Auf diese Weise werden in einer Eichlösung 1 die Werte  $U_1, \mathcal{T}_1$  und in einer Eichlösung 2 die Werte  $U_2, \mathcal{T}_2$  bestimmt. Es wird zunächst geprüft, ob  $U_2 < U_1$ . Wenn nicht, wird  $U_1$  mit  $U_2$  und  $\mathcal{T}_1$  mit  $\mathcal{T}_2$   
10 getauscht.

Das Gerät berechnet nun unmittelbar aus den gemessenen  $U_1, \mathcal{T}_1; U_2, \mathcal{T}_2$  und fest abgespeicherten Pufferwerten  $pH_1, pH_2 \dots pH_n$  sowie abgespeicherten Werten  $f_1, f_2 \dots f_n$ , welche die Temperaturabhängigkeit der Pufferwerte  $pH_1, pH_2 \dots pH_n$  beschreiben, mit allen möglichen Kombinationen  $\Delta pH_{ij} = pH_i - pH_j$  die Steilheit  
15

$$S = \frac{U_2 - U_1}{\Delta pH_{ij}} \quad \text{ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

$$S = \frac{U_2 / [1 + \alpha(\mathcal{T}_2 - 25)] - U_1 / [1 + \alpha(\mathcal{T}_1 - 25)]}{[pH_i \cdot f_i(\mathcal{T}_2) - pH_j \cdot f_j(\mathcal{T}_1)]} \quad \text{mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

mit  $i = 1 \dots n; j = 1 \dots n; pH_i > pH_j; \alpha = TK$  der Nernstspannung;  
25

solange, bis die Steilheit innerhalb meßtechnisch sinnvoller Grenzen liegt, z.B.  $50 \text{ mV/pH} \leq |S| \leq 60 \text{ mV/pH (I)}$

Daraufhin wird das Asymmetriepotential

$$U_{ASY} = U_1 + (7 - pH_j) \cdot S \quad \text{ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

$$U_{ASY} = U_1 + [7 - pH_j \cdot f_j(\mathcal{T}_1)] \cdot S \cdot [1 + \alpha(\mathcal{T}_1 - 25)] \quad \text{mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

35

berechnet und geprüft, ob es innerhalb vorgegebener Grenzen liegt, z.B.  $-45 \text{ mV} \leq U_{\text{ASY}} \leq +45 \text{ mV}$  (II)

Ist dies der Fall, gilt die Eichung als erfolgreich abgeschlossen, ansonsten wird mit der Berechnung von Steilheit und Asymmetriepotential fortgefahren, bis die Bedingungen I und II erfüllt sind.

Führt keine Kombination i, j zum Ziel, so gilt die Eichung als nicht durchführbar.

Dieses Verfahren verhindert eine Pufferverwechslung oder falsche Puffereingabe und setzt keine visuelle Kontrolle seitens des Benutzers voraus, weil der Bereich, in dem die Eichung fehlerfrei funktioniert, wesentlich größer ist als der in der Praxis auftretende Kenngrößenbereich einer guten Elektrode.

Mit den vier Standard-Pufferlösungen pH 1,68; 4,01; 6,87; 9,18 läßt sich im Temperaturbereich  $0^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$  eine fehlerfreie Eichung durchführen, wenn die Elektrodenkenngrößen in folgendem Bereich liegen, siehe Fig. 3:

$$\begin{aligned} 42 \text{ mV/pH} &\leq |S| \leq 60 \text{ mV/pH} & \text{(III)} \\ -55 \text{ mV} &\leq U_{\text{ASY}} \leq +55 \text{ mV} \end{aligned}$$

Das bedeutet:

1. alle Elektroden, die die Bedingungen I und II erfüllen, werden zur Messung zugelassen.
2. Darüberhinaus kann keine Elektrode, deren Daten im Bereich III liegen, eine Falscheichung verursachen.

Damit ist die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens gegenüber bisherigen Methoden erheblich größer und eine Falscheichung weitestgehend ausgeschlossen.

- 8 -  
- Leerseite -

Nummer:  
Int. Cl. 4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 05 342  
G 01 N 27/46  
15. Februar 1985  
21. August 1986

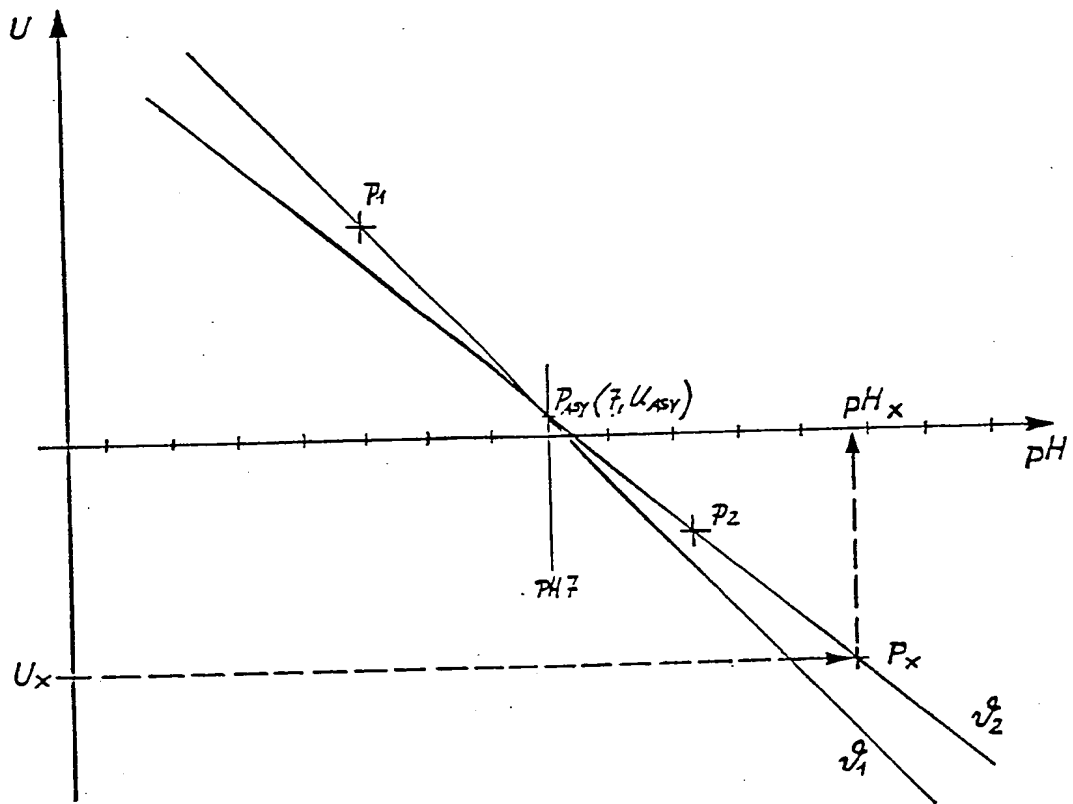


Fig.1

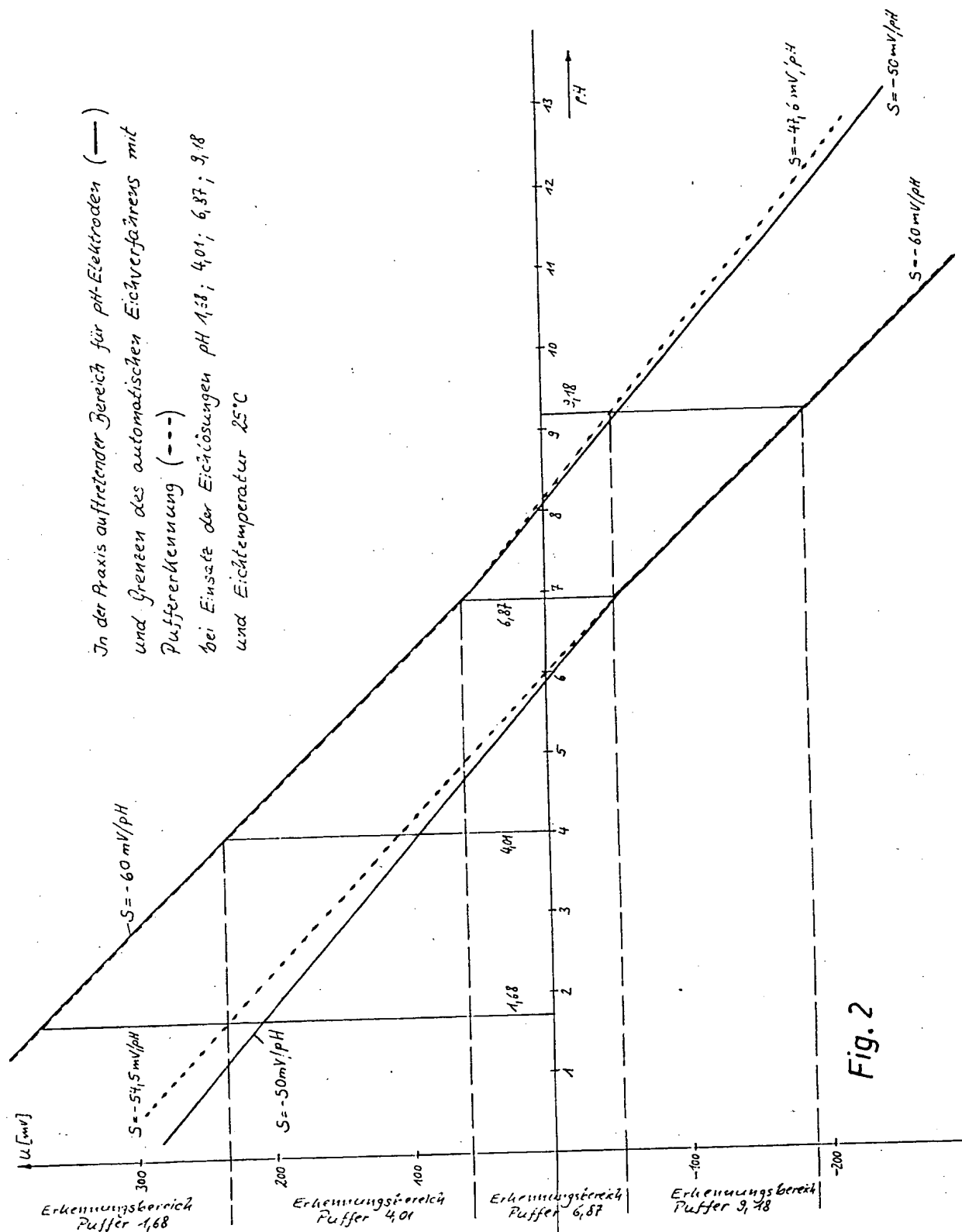


Fig. 2

WT 32

WTN GmbH

BAD ORIGINAL

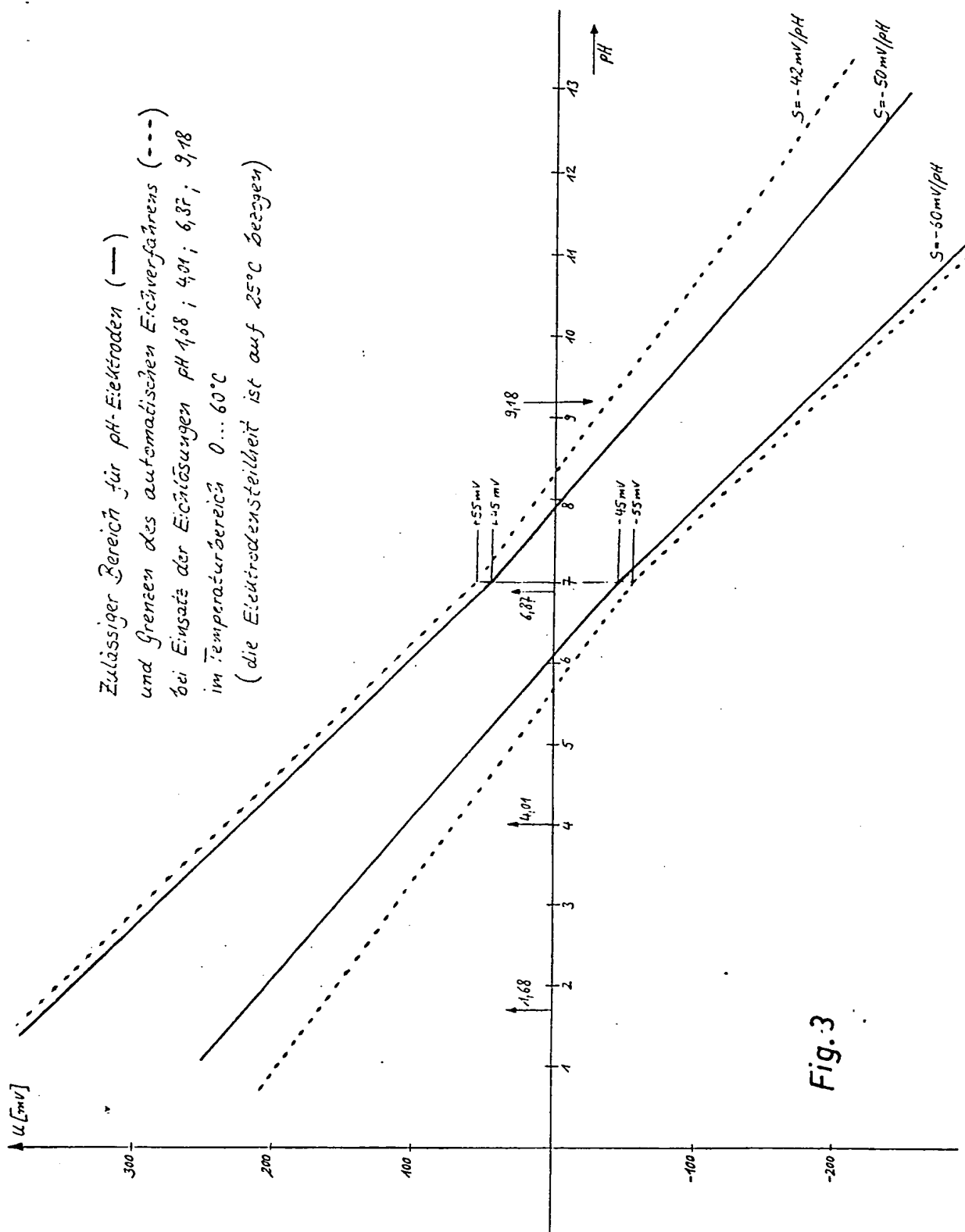


Fig. 3

NT 32

WTV GmbH

BAD ORIGINAL